

IAP6 Rec'd PCT/PTO 28 AUG 2005

Japanese Patent Laid-open No. HEI 9-132619 A

Publication date : May 20, 1997

Applicant : Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.

Title : Rubber-reinforced thermoplastic resin and

5 thermoplastic resin composition

[Claim 1] A rubber-reinforced thermoplastic resin comprising a resin (b) obtained by polymerizing at least two types of monomer components selected from aromatic  
10 vinyl compounds, vinyl cyanide compounds and (meth)acrylic esters, in the presence of an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber (a), wherein the average diameter of graft rubber particles dispersed in the resin (b) is 0.2 to 0.8  $\mu$ m.

[Claim 2] A thermoplastic resin composition primarily  
15 containing the rubber-reinforced thermoplastic resin according to claim 1 in an amount of 1 to 99 wt% and the other thermoplastic resin in an amount of 99 to 1 wt%.

[0012] To produce the ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer  
20 rubber (a) to be used in the present invention, either a heterogeneous catalyst or a homogenous catalyst can be used. The heterogeneous catalyst can include a vanadium catalyst containing a vanadium compound and an organic aluminium compound in combination. The homogenous catalyst can  
25 include a metallocene catalyst. In particular, a metallocene catalyst is effective in producing the copolymer rubber using  $\alpha$ -olefin having 6 to 20 carbon atoms.

30 [0018] As the vinyl cyanide compound, acrylonitrile and methacrylonitrile can be mentioned. In particular,

acrylonitrile is preferable. Further, the (meth)acrylic ester can include methyl(meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, propyl(meth)acrylate, butyl(meth)acrylate, amyl(meth)acrylate, hexyl(meth)acrylate, 5 octyl(meth)acrylate, 2-ethylhexyl(meth)acrylate, cyclohexyl(meth)acrylate, dodecyl(meth)acrylate, octadecyl(meth)acrylate, phenyl(meth)acrylate, benzyl(meth)acrylate, 2-cyanoethyl(meth)acrylate, lauryl(meth)acrylate, and stearyl(meth)acrylate. In 10 particular, methyl(meth)acrylate is preferable.

[0019] Other than the monomer components mentioned above, other types of vinyl monomers such as a unsaturated carboxylic acid and an imide compound of an  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated dicarboxylic acid can be used in combination. 15 Of them, the unsaturated carboxylic acid can include unsaturated acids such as acrylic acid and methacrylic acid, and unsaturated acid anhydrides such as maleic anhydride, itaconic anhydride, and citraconic anhydride.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-132619

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	M Q C		C 0 8 F 255/02	M Q C
C 0 8 L 51/06	L L E		C 0 8 L 51/06	L L E

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平7-313692	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月8日	(72) 発明者	山脇 一公 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	岩井 一樹 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	村木 博成 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 ゴム強化熱可塑性樹脂および熱可塑性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れたゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および (メタ) アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも2種の単量体成分を重合して得られる樹脂 (b) であって、該樹脂 (b) 中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径が0.2~0.8  $\mu$ mであるゴム強化熱可塑性樹脂、ならびにこの樹脂に他の熱可塑性樹脂を配合した組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および (メタ) アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも2種の単量体成分を重合して得られる樹脂 (b) であって、該樹脂 (b) 中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径が0.2~0.8  $\mu\text{m}$ であることを特徴とするゴム強化熱可塑性樹脂。

【請求項2】 請求項1記載のゴム強化熱可塑性樹脂1~99重量%と他の熱可塑性樹脂99~1重量%とを主成分とする熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れたゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】主鎖に実質的に不飽和結合を含まないEPM、EPDMをゴム成分とし、これにスチレン、アクリロニトリルなどを共重合して得られるグラフト共重合体 (AES樹脂) は、共役ジエン系ゴムを用いたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。しかしながら、従来のAES樹脂は、成形外観が劣るという欠点がある。そこで、種々の改良がなされているが、樹脂中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径が、通常、1.0~3.0  $\mu\text{m}$ と大きく、成形外観が未だに満足すべきものが得られていない。そのために、AES樹脂は、優れた耐候性を持っているにもかかわらず、ABS樹脂、ASA樹脂などに比べて使用範囲が制限されているのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観に優れたゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および (メタ) アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも2種の単量体成分を重合して得られる樹脂 (b) であって、該樹脂 (b) 中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径が0.2~0.8  $\mu\text{m}$ であることを特徴とするゴム強化熱可塑性樹脂を提供するものである。

【0005】また、本発明は、上記ゴム強化熱可塑性樹脂1~99重量%と他の熱可塑性樹脂99~1重量%とを主成分とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) は、例えばエチレン/炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30 (重量%) の混合比からなる単量体を、重合して得られる共重合ゴムであるが、これに限定されるものではない。

【0007】ここで、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられるが、好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-オクテン、さらに好ましくはプロピレンである。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は、3~20であるが、好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8である。炭素数が20を超えると、共重合性が極端に低下するため、得られる樹脂の表面外観を著しく悪化させる。

【0008】エチレン/ $\alpha$ -オレフィンの重量比は、5~95/95~5、好ましくは50~90/50~10、さらに好ましくは60~88/40~12、特に好ましくは70~85/30~15である。 $\alpha$ -オレフィンの重量比値が95を超えると、耐候性が劣るので好ましくない。一方、5未満では、共重合ゴムのゴム弾性が充分でないため、耐衝撃性が発現しない。

【0009】また、用いられる非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) 中の非共役ジエンの含有量は、0~30重量%、好ましくは0~15重量%である。非共役ジエンの含有量が30重量%を超えると、ゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。なお、共重合ゴム (a) の不飽和基量は、ヨウ素価に換算して0~400の範囲が好ましい。

【0010】また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃) は、好ましくは40以下、さらに好ましくは25~35である。このムーニー粘度が40を超えると、ゴム分散粒子径を小さくすることができない。

【0011】本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム (a) を製造するための重合反応は、通常、不活性な炭化水素溶媒中で行われる。このような不活性炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの炭化水

素溶媒は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。また、原料の単量体も、炭化水素溶媒として利用することができる。

【0012】本発明に用いるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)を製造するには、不均一系、均一系いずれの触媒を用いてもよい。不均一系触媒としては、例えばバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせたバナジウム系触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、例えばメタロセン系触媒を挙げることができる。特に、炭素数6~20の $\alpha$ -オレフィンをを用いた上記共重合ゴムを製造するには、メタロセン系触媒が有効である。

【0013】なお、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)は、ポリスチレン換算重量平均分子量100万以上の成分の含有率が好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは8重量%以下である。このような共重合ゴム(a)は、分子量調節剤の種類・量や、触媒の種類・量を変更することにより、達成することができる。

【0014】また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)は、ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)が、好ましくは40以下であり、このムーニー粘度の調整は、分子量調節剤の種類・量や、モノマー濃度および反応温度などを変更することにより達成することができる。

【0015】さらに、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、好ましくは-110~-40℃、さらに好ましくは-70~-50℃、かつ、融点(T<sub>m</sub>)は、好ましくは30~110℃、さらに好ましくは40~70℃である場合、耐衝撃性と加工性のバランスに優れたゴム強化熱可塑性樹脂が得られる。

【0016】次に、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂の製造に供される単量体成分に用いられる単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルから選ばれた少なくとも2種である。

【0017】これらのうち、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、好ましくはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、特に好ましくはスチレンである。

【0018】また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。さらに、メタ(アク

リル)酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、特にメチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0019】上記単量体成分には、これらのほか、不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などの他のビニル系単量体を併用することもできる。このうち、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸、および無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物が挙げられる。

【0020】また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、およびN-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミドや、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-芳香族マレイミドが挙げられる。上記マレイミドは、全て対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をイミド化合物としてから使用しても良いし、対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸を共重合したのち、イミド化するという方法をとっても良い。このうち、好ましいのは、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドである。

【0021】これらの単量体は、2種以上組み合わせて使用されるが、特に好ましい単量体の組み合わせは、①スチレン/アクリロニトリル、②スチレン/メチルメタクリレート、③スチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレートである。また、上記のスチレンの一部または全部を、 $\alpha$ -メチルスチレンに置き換えることで、耐熱性を付与することができる。また、スチレンの一部または全部をハロゲン化スチレンで置き換えることで、難燃性を付与することができる。さらに、上記の単量体の組み合わせで、メチルメタクリレートを併用すると、優れた着色性を有するゴム強化熱可塑性樹脂を得ることができる。

【0022】本発明におけるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)/上記単量体成分の使用比率は、5~80/95~20重量%、好ましくは5~60/95~40重量%、さらに好ましくは10~40/90~60重量%である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)の使用比率が、5重量%未満の場合、耐衝撃性に劣り、一方80重量%を超えると、樹脂の表面硬度が

低下するために好ましくない。

【0023】本発明のゴム強化熱可塑性樹脂は、上記エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)の存在下に、上記単量体成分をラジカル重合する公知の方法、例えば溶液重合法、塊状重合法、さらに各種のホモミキサー、ホモジナイザーなどの乳化・分散機器を用いて、ゴム成分を再乳化・再分散し、そのゴム成分を使用する乳化重合法、懸濁重合法などが挙げられる。このうち、目的の樹脂を得るためには、溶液重合法、もしくは塊状重合法が好ましい。特に好ましいのは、溶液重合法である。

【0024】ゴム強化熱可塑性樹脂の製造方法として、以下、溶液重合法について詳細に述べる。すなわち、溶液重合法では、溶剤が用いられる。溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤であり、例えばエチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロロメチレン、四塩化炭素などのハロゲン炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。溶剤の使用量は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)および単量体成分の合計量100重量部に対し、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは50~150重量部である。

【0025】重合温度は、80~140℃、好ましくは85~130℃、さらに好ましくは90~120℃である。重合温度が、80℃未満では、重合後半になるとポリマー粘度が高くなり、安定な運転が困難である。一方、重合温度が、140℃を超えると、熱による開始反応に起因する低分子量成分が増加して好ましくない。

【0026】本発明における重合に際しては、例えばケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物が、重合開始剤として使用される。

【0027】また、連鎖移動剤としては、例えばメルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどを用いることができる。また、フェノール系やリン系の酸化安定剤、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミン系の光安定剤、ステアarylアルコールやエチレンビスステアロアミドなどの滑剤などの他の添加剤を配合することができる。

【0028】本発明を溶液重合を行う場合、バッチ重合と連続重合のどちらでも良いが、好ましくは連続重合である。この連続重合においては、例えばまず重合の第1段階として、使用する共重合ゴム(a)の全量を、上記単量体成分の全量の60~95重量%および溶剤の全量の60~100重量%に溶解して均一溶液としたのち、ラジカル開始剤(重合開始剤)の存在下で70~130℃の温度で、単量体の重合転化率が80%以上になるまで重合したのち、第2段階として、単量体の重合転化率

を常に80%以上に維持するように添加量を調整しながら、残りの単量体成分および溶剤を連続的または断続的に添加しながら、ラジカル開始剤の存在下で、90~180℃の温度で実質的に反応が完結するまで重合したのち、溶剤を分離除去する方法が好ましい(特公昭58-53007号公報参照)。この連続重合法によれば、層状剥離現象を改良した、耐候性、耐衝撃性の熱可塑性樹脂が得られる。

【0029】また、反応系が実質的に均一となるような混合状態を保持する実施形態については、特に限定はないが、通常、リボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリュウ型攪拌翼、錨型攪拌翼などによる攪拌混合、あるいは反応系の外部に設けられたポンプなどによる循環混合などが使用され、これらの組み合わせも好適である。また、連続重合の場合、第2基以降の重合器は、管型重合器、押し出し機型重合器、ニーダー型重合器などを用いることができる。

【0030】次に、重合反応により得られる反応物から、溶剤、未反応単量体などを脱溶し、樹脂を回収する方法としては、水中へ懸濁分散させてスチームストリッピングする方法、樹脂溶液を予熱し、減圧下、フラッシングする方法、あるいは、直接、ベント付き押し出し機で脱溶する方法など、一般的な方法を選ぶことができる。一方、他の重合方法についても、常法に従って実施することができる。

【0031】このようにして得られるゴム強化熱可塑性樹脂(b)中に分散しているグラフトゴム粒子の平均粒子径は、0.2~0.8 $\mu$ m、好ましくは0.3~0.6 $\mu$ mである。ここで、グラフトゴム粒子の平均粒子径の測定は、該樹脂をアセトンに溶解し、粒度分布測定装置で測定し、そのメジアン径( $\mu$ m)を平均粒子径とした値である。この平均粒子径が、0.2 $\mu$ m未満では、耐衝撃性が不充分となり、一方0.8 $\mu$ mを超えると、光沢が低下し、成形品表面外観が悪くなる。

【0032】グラフトゴム粒子の平均粒子径を、上記の範囲になるようにするには、共重合ゴム(a)への単量体成分のグラフト重合中、あるいは重合終了後に、反応液に剪断力を掛けて、粒子径を小さくすればよい。例えば、ホモジナイザー以外の通常の攪拌混合、押し出し機による混合の場合には、剪断速度50~500sec<sup>-1</sup>、好ましくは50~100sec<sup>-1</sup>で剪断力を与えて混合すればよい。また、ホモジナイザーなどの高速攪拌機を用いる場合には、剪断速度500~3,000sec<sup>-1</sup>、好ましくは500~1,000sec<sup>-1</sup>とすればよい。このホモジナイザーを用いる場合には、高速攪拌のため、重合中に使用し、グラフトゴム粒子の平均粒子径を本発明の範囲内とすることが好ましい。

【0033】なお、このようにして得られる本発明のゴム強化熱可塑性樹脂のグラフト率は、5~200%、好ましくは20~140%、さらに好ましくは30~80

%である。グラフト率が、5%未満の場合、グラフトが不十分なため、ゴム相とマトリックス相の界面接着力の低下から耐衝撃性が発現せず、一方200%を超えると、成形加工性が悪化する。このグラフト率は、重合温度、重合開始剤種、濃度などによって、容易に調整することができる。

【0034】また、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$  (30℃で測定)が0.1~1.0dl/g、好ましくは0.2~0.7dl/g、さらに好ましくは0.24~0.6dl/gである。固有粘度 $[\eta]$ が、0.1dl/g未満では、耐衝撃性が不十分となり、一方1.0dl/gを超えると、流動性の低下により成形加工性が悪化する。この固有粘度は、連鎖移動剤濃度、重合開始剤濃度、溶剤量などによって、容易に調整することができる。

【0035】本発明のゴム強化熱可塑性樹脂(b)は、目的に応じて下記の他の熱可塑性樹脂とブレンドし、熱可塑性樹脂組成物とすることが可能である。この他の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、BR、NBR、S-B-Sブロック共重合体、水添S-B-Sブロック共重合体、HIPS、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂以外のAES樹脂、ASA樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、N-シクロヘキシルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、N-フェニルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、MBS樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、S-I-Sブロック共重合体、ポリイミド、PPS、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、PPE樹脂などが挙げられる。これらのブレンド比は、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂/他の熱可塑性樹脂=1~99/99~1(重量%)である。ゴム強化熱可塑性樹脂の割合が、1重量%未満では、耐衝撃性が低下し、一方99重量%を超えると、成形加工性が低下し、好ましくない。

【0036】なお、上記熱可塑性樹脂組成物中のエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)の含有量(以下「ゴム含有量」ともいう)は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、組成物の耐衝撃性、成形性を満足するために、その範囲は5~70重量%、好ましくは10~65重量%である。ゴム含有量が、5重量%未満では、耐衝撃性が不十分となり、一方70重量%を超えると、表面硬度が低下するため好ましくない。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物を得る方法を具体的に説明すると、重合終了後の反応混合物である溶液-溶液、または溶液-ラテックスなどの状態のまま、両者を混合したのち、樹脂組成物の回収操作を行っても良いし、あるいは、樹脂回収操作後の粉体-粉体、

粉体-ペレット、ペレット-ペレットなどの形態で両者を混合して、熱可塑性樹脂組成物を製造しても良い。上記ゴム強化熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂との混練り方法としては、各種押し出し機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどが使用される。好ましい混練り方法は、押し出し機を用いる方法である。

【0038】なお、本発明のゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた組成物に対し、ヒンダードフェノール系、リン系、およびイオウ系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など、通常、用いられる添加剤を添加することもできる。

【0039】本発明のゴム強化熱可塑性樹脂およびこれを用いた組成物の成形方法としては、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、押し出し成形などがあるが、通常は、射出成形法によって成形される。射出成形法の場合、射出成形機のシリンダー温度を、通常、180~280℃、好ましくは200~240℃に、金型温度を40~100℃、好ましくは50~80℃の温度条件に設定して成形される。

【0040】かくして得られる本発明のゴム強化熱可塑性樹脂、およびこれを用いた組成物は、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れているので、これらの特性を生かした種々の用途、例えば二輪を含む自動車の外装部品、エアコン室外機などに広く利用することができる。

【0041】本発明の好ましい実施態様は、次のとおりである。

①共重合ゴム(a)を構成する $\alpha$ -オレフィンがプロピレン、1-ブテンまたは1-オクテンであり、単量体成分の組み合わせがスチレン/アクリロニトリル、スチレン/メチルメタクリレート、またはスチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレートである、ゴム強化熱可塑性樹脂。

②エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム(a)の存在下に、単量体成分を溶液重合法によって重合して得られるゴム強化熱可塑性樹脂。

③ゴム強化熱可塑性樹脂(b)とブレンドする他の熱可塑性樹脂が、スチレン-アクリロニトリル共重合体である、熱可塑性樹脂組成物。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部、%は、重量基準である。また、各種物性は、下記の要領に従って測定した。

【0043】エチレン含量

エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムを、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外線分析の結果との関係を示す検量線を作製し、この検量線を

基に、各実施例で得られる共重合ゴムの組成を求めた。

#### ムーニー粘度

JIS K6300に準拠し、測定温度100℃、予熱1分、測定4分で測定した。

#### 重量平均分子量、分子量分布

ウォーターズ (WATERS) 社製、150型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置を用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。

#### 【0044】グラフト率

ゴム強化熱可塑性樹脂の一定量 (x) を、アセトンに投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させ、遠心分離機を用いてこの溶液を23,000rpmで30分間、遠心分離し、不溶分を得たのち、真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥し、不溶分 (y) および遊離の共重合体を得て、下記式よりグラフト率を算出した。

グラフト率 (%) =  $\{ (y - x \times \text{ゴム強化熱可塑性樹脂中のゴム分率}) / (x \times \text{ゴム強化熱可塑性樹脂中のゴム分率}) \} \times 100$

ブラックパネル温度 ; 63±3℃

槽内温度 ; 60±5%RH

降雨サイクル ; 2時間ごと18分

カーボン交換サイクル ; 60時間

アイゾット衝撃強度 ; ASTM D256 (断面1/8×1/2インチ)

#### 【0046】ロックウェル硬度

ASTM D785 (Rスケール) により測定した。

#### 熱変形温度

ASTM D648 (曲げ応力18.5kgf/cm<sup>2</sup>) により測定した。

#### 表面光沢

ASTM D523 (θ=45°) により測定した。

#### フローマーク

型締め圧力120トンの射出成形機を用い、肉厚2.5mm、縦横の長さ各々150×150mmの平板を成形し (成形温度=220℃)、フローマークの発生状況を目視で判定した。

○ ; 全く発生なし

△ ; 部分的に発生

× ; 全面に発生

#### 【0047】参考例 (共重合ゴムa-1～4の調製)

共重合ゴムa-1～3は、いずれも日本合成ゴム (株) 製であり、その組成および物性を表1に示す。なお、共重合ゴムa-4は、ダウ社製、ENGAGE#8200である。この共重合ゴムa-4の組成および物性も、表1に示す。

#### 【0048】実施例1

3段パドル型攪拌翼、温度計、圧力計、および上部に添加口を備えた、内容積10Lのステンレス製オートクレーブに、あらかじめ均一溶液にした共重合ゴムa-1を30部、スチレン50部、トルエン150部を仕込み、

\*分率) ] × 100

#### 固有粘度 [η]

遊離のゴム強化熱可塑性樹脂を単離し、メチルエチルケトンに溶解し、30℃の温度条件下でウベローデ型粘度計で測定した。

#### グラフトゴムの平均粒子径 (ゴム粒子径)

ポリマー (ゴム強化熱可塑性樹脂) 30mgを、アセトン30mlに溶解し、(株) 堀場製作所製、粒度分布測定装置LA-910で測定し、そのメジアン径 (μm) をゴム粒子径とした。

#### 【0045】アイゾット衝撃強度

ASTM D256に従い、測定した (断面1/4×1/2インチ、ノッチ付き)。

#### 耐候性 (衝撃強度保持率)

カーボンアークを光源とするサンシャインウェザオメーター [スガ試験機 (株) 製、WEL-6XL-DC] を用い、下記試験条件で、1,000時間曝露したのち、アイゾット衝撃強度を測定し、保持率を算出した。

30

攪拌しながら65℃まで昇温し、アクリロニトリル20部、*t*-ドデシルメルカプタン0.1部、ジベンゾイルパーオキシド0.5部を添加し、チッ素置換したのち、攪拌回転数200rpmにしてさらに昇温し、100℃に制御しながら重合反応させた。約2時間で相転移が生じた。そのときの重合転化率は、60%であった。

40

【0049】そのままの条件で重合反応を継続し、開始後、4時間目から昇温を始め、120℃にした。さらに、120℃で2時間保持したのち、冷却を開始した。終了時の重合転化率は、98%であった。約90℃まで冷却して、安定剤として2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) 0.3部を添加し、良く混合したのち、オートクレーブにより反応混合物を抜き出した。次に、水蒸気蒸留により、残留単量体、溶剤などの揮発分を実質的に留去し、細かく粉碎したのち、40mmφベント付き押し出し機 (220℃、700mmHg真空) にて、さらに実質的に揮発分を留去するとともに、ゴム強化熱可塑性樹脂をペレット化した。得られたゴム強化熱可塑性樹脂の物性を、表2に示す。

#### 【0050】実施例2～4、比較例1～5

共重合ゴムの種類や、共重合する単量体の種類、量を変更する以外は、実施例1と同様の方法で、ゴム強化熱可塑性樹脂を得た。得られたゴム強化熱可塑性樹脂の組成および物性を、表2～3に示す。

50

#### 【0051】実施例5～7、比較例6～8



共重合ゴム、あるいは共重合する単量体の種類、量を変更する以外は、実施例1と同様の方法でゴム強化熱可塑性樹脂を得て、さらにこのゴム強化熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂とをブレンドし、40mmφペント付き押し出し機にて混練りすることにより、熱可塑性樹脂組成\*

\*物を得た。得られた組成物の組成および物性を表4～5に示す。

【0052】

【表1】

共重合ゴム (a) 名称	a-1	a-2	a-3	a-4
<u>組成 (%)</u>				
エチレン	47	78	80	80
プロピレン	38	22	-	-
1-ブテン	-	-	20	-
1-オクテン	-	-	-	20
ジシクロペンタジエン	5	-	-	-
<u>物性</u>				
ムーニー粘度	34	19	20	30
重量平均分子量 (Mw, $\times 10^4$ )	27	20	18	22
分子量分布 (Mw/Mn)	3.4	1.9	1.9	2.0

【0053】

【表2】

実施例No.	1	2	3	4
<u>ゴム強化熱可塑性樹脂</u>				
配合量 (部)	100	100	100	100
共重合ゴム名称	a-1	a-2	a-3	a-3
ゴム使用量 (部)	20	20	20	20
スチレン	56	56	56	11
アクリロニトリル	24	24	24	9
メチルメタクリレート	-	-	-	60
グラフト率 (%)	55	52	51	62
固有粘度 (MEK, 30℃, dl/g)	0.30	0.31	0.31	0.28
ゴム粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.45	0.40	0.25	0.30
<u>他の熱可塑性樹脂種類、部数</u>				
ST-AN共重合体 <sup>*1</sup>	-	-	-	-
ST-PMI共重合体 <sup>*2</sup>	-	-	-	-
CHMI-ST-MMA共重合体 <sup>*3</sup>	-	-	-	-
樹脂 (組成物) 中のゴム量 (部)	20	20	20	20
<u>物性</u>				
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	31	25	20	25
耐候性 (衝撃強度保持率, %)	95	94	90	92
ロックウェル硬度 (Rスケール)	100	101	102	100
熱変形温度 (℃)	91	92	92	85
表面光沢 (%)	92	93	95	95
フローマーク	○	○	○	○

【0054】

【表3】

比較例No.	1	2	3	4	5
<u>ゴム強化熱可塑性樹脂</u>					
配合量 (部)	100	100	100	100	100
共重合ゴム名称	a-1	a-2	a-3	a-3	a-2
ゴム使用量 (部)	20	20	20	20	20
スチレン	56	56	56	11	56
アクリロニトリル	24	24	24	9	24
メチルメタクリレート	-	-	-	60	-
グラフト率 (%)	55	52	51	62	60
固有粘度 (MEK, 30℃, dl/g)	0.30	0.31	0.31	0.28	0.30
ゴム粒子径 (μm)	1.5	1.2	1.0	0.9	0.12
<u>他の熱可塑性樹脂種類、部数</u>					
ST-AN共重合体 <sup>*1</sup>	-	-	-	-	-
ST-PMI共重合体 <sup>*2</sup>	-	-	-	-	-
CHMI-ST-MMA共重合体 <sup>*3</sup>	-	-	-	-	-
樹脂 (組成物) 中のゴム量 (部)	20	20	20	20	20
<u>物性</u>					
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	45	35	29	20	12
耐侯性 (衝撃強度保持率、%)	95	94	90	92	95
ロックウェル硬度 (Rスケール)	95	98	97	98	103
熱変形温度 (℃)	88	89	87	78	90
表面光沢 (%)	78	80	83	83	95
フローマーク	×	×	×	×	○

【0055】

【表4】

実施例No.	5	6	7
<u>ゴム強化熱可塑性樹脂</u>			
配合量 (部)	60	60	80
共重合ゴム名称	a-4	a-1	a-3
ゴム使用量 (部)	30	30	15
スチレン	45	45	25
アクリロニトリル	25	25	-
メチルメタクリレート	-	-	50
グラフト率 (%)	48	50	67
固有粘度 (MEK, 30℃, dl/g)	0.35	0.32	0.32
ゴム粒子径 (μm)	0.50	0.55	0.30
<u>他の熱可塑性樹脂種類、部数</u>			
ST-AN共重合体 <sup>*1</sup>	40	20	-
ST-PMI共重合体 <sup>*2</sup>	-	20	-
CHMI-ST-MMA共重合体 <sup>*3</sup>	-	-	20
樹脂 (組成物) 中のゴム量 (部)	18	18	12
<u>物性</u>			
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	35	25	22
耐候性 (衝撃強度保持率, %)	94	95	97
ロックウェル硬度 (Rスケール)	103	108	108
熱変形温度 (℃)	97	105	90
表面光沢 (%)	92	95	95
フローマーク	○	○	○

【0056】

【表5】

比較例No.	6	7	8
<u>ゴム強化熱可塑性樹脂</u>			
配合量 (部)	60	60	80
共重合ゴム名称	a-4	a-1	a-3
ゴム使用量 (部)	30	30	15
スチレン	45	45	25
アクリロニトリル	25	25	-
メチルメタクリレート	-	-	50
グラフト率 (%)	48	67	67
固有粘度 (MEK, 30℃, dl/g)	0.35	0.32	0.32
ゴム粒子径 (μm)	1.0	2.0	0.9
<u>他の熱可塑性樹脂種類、部数</u>			
ST-AN共重合体 <sup>*1</sup>	40	20	-
ST-PMI共重合体 <sup>*2</sup>	-	20	-
CHMI-ST-MMA共重合体 <sup>*3</sup>	-	-	20
樹脂 (組成物) 中のゴム量 (部)	18	18	12
<u>物性</u>			
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	45	30	25
耐候性 (衝撃強度保持率, %)	94	97	97
ロックウェル硬度 (Rスケール)	98	100	103
熱変形温度 (℃)	95	100	85
表面光沢 (%)	72	68	85
フローマーク	△	△	○

【0057】表2～5において、\*1～3の共重合体の詳細は、次のとおりである。

\*1) スチレン・アクリロニトリル共重合体

\*2) スチレン・N-フェニルマレイミド共重合体

\*3) N-シクロヘキシルマレイミド・スチレン・メチ

ルメタクリレート共重合体

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性、耐候性に優れ、特に成形品の表面外観が優れたゴム強化熱可塑性樹脂およびこれを用いた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年3月27日(2002. 3. 27)

【公開番号】特開平9-132619

【公開日】平成9年5月20日(1997. 5. 20)

【年通号数】公開特許公報9-1327

【出願番号】特願平7-313692

【国際特許分類第7版】

C08F 255/02 MQC

C08L 51/06 LLE

【F1】

C08F 255/02 MQC

C08L 51/06 LLE

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月13日(2001. 11. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明を溶液重合で行う場合、バッチ重合と連続重合のどちらでも良いが、好ましくは連続重合である。この連続重合においては、例えばまず重合の第1段階として、使用する共重合ゴム(a)の全量を、上記単量体成分の全量の60～95重量%および溶剤の全量の60～100重量%に溶解して均一溶液としたのち、ラジカル開始剤(重合開始剤)の存在下で70～130℃の温度で、単量体の重合転化率が80%以上になるまで重合したのち、第2段階として、単量体の重合転化率を常に80%以上に維持するように添加量を調整しながら、残りの単量体成分および溶剤を連続的または断続的に添加しながら、ラジカル開始剤の存在下で、90～1

80℃の温度で実質的に反応が完結するまで重合したのち、溶剤を分離除去する方法が好ましい(特公昭58-53007号公報参照)。この連続重合法によれば、層状剥離現象を改良した、耐候性、耐衝撃性の熱可塑性樹脂が得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】また、反応系が実質的に均一となるように混合状態を保持する実施形態については、特に限定はないが、通常、リボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリュウ型攪拌翼、錨型攪拌翼などによる攪拌混合、あるいは反応系の外部に設けられたポンプなどによる循環混合などが使用され、これらの組み合わせも好適である。また、連続重合の場合、第2基以降の重合器は、管型重合器、押し出し機型重合器、ニーダー型重合器などを用いることができる。